

ペロブスカイト触媒への貴金属担持効果

たなか ひろひさ きむら まれお
(ダイハツ工業・豊田中研*) ○田中裕久・木村希夫*

La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃系とLa_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃系のペロブスカイト酸化物に貴金属(Ru, Rh, Pd, Pt)を担持し、三元触媒活性(COとHCの酸化およびNO_xの還元)に与える影響を調べた。モノリス状の触媒を実エンジンにて高温耐久し、評価はモデルガスを用いた固定床流通式の触媒反応装置にて実施した。

Rh担持触媒の活性はペロブスカイト酸化物の組成の影響は小さく、PdとPtはペロブスカイト酸化物の組成に触媒活性が支配された。Ru系の耐久後はほとんど触媒活性を示さなかった。
(ペロブスカイト酸化物・Ru・Rh・Pd・Pt)

1. 緒言

Pdを含むペロブスカイト触媒のPd粒成長抑制効果について解析し、自動車排ガス浄化触媒として期待されることを報告した^{1,2)}。今回La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃とLa_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃ペロブスカイト触媒に貴金属(Ru, Rh, Pd, Pt)を担持した触媒を調製し、耐久後の触媒活性を検討した。

2. 実験

2-1 触媒調製

アルコキッド法にて得たペロブスカイト酸化物粉末に水溶性塩を用いて貴金属担持ペロブスカイト触媒粉末を調製し、コーゼライト質モノリスにコートして貴金属担持ペロブスカイト触媒試験片を得た。粉末調製、貴金属担持、モノリス・コートの各工程後の熱処理は全て大気中600℃で3時間とした。

モノリス状の触媒試験片(17 cm³)に対し、ペロブスカイト触媒粉末コート量: 190 mg cm⁻³ 貴金属担持量: 38.5 m mol cm⁻³ とした。

試験片とその略称は下記の通り。

- | | |
|--|-----------|
| (1) Pd 担持 La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃ | [Pd/LCCO] |
| (2) Pt 担持 La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃ | [Pt/LCCO] |
| (3) Rh 担持 La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃ | [Rh/LCCO] |
| (4) Ru 担持 La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃ | [Ru/LCCO] |
| (5) Pd 担持 La _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃ | [Pd/LCFO] |
| (6) Pt 担持 La _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃ | [Pt/LCFO] |
| (7) Rh 担持 La _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃ | [Rh/LCFO] |
| (8) Ru 担持 La _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃ | [Ru/LCFO] |

2-2 エンジン耐久処理

試験片は自動車エンジン排ガスをを用い触媒入口でのガス温度が900℃となるよう負荷調整し50時間耐久処理をした。エンジン制御は理論空燃比(λ=1)を中心に±4%、周波数0.6 Hzの条件で変動させた。

2-3 活性評価

試験片は自動車排ガスを模擬したモデルガスを用い、固定床流通式の触媒反応装置にて活性測定した。酸化還元変動はλ=1を中心に振幅±3.4%、周波数0.5 Hz、空間速度は81,000 h⁻¹とした。400℃での浄化率と、室温から500℃まで毎分20℃で昇温し浄化率が50%に達する温度(T₅₀)を求めた。

3. 結果と考察

3-1 触媒活性測定結果

λ=1においての400℃での浄化率を図1に、50%浄化温度(T₅₀)を図2に示す。

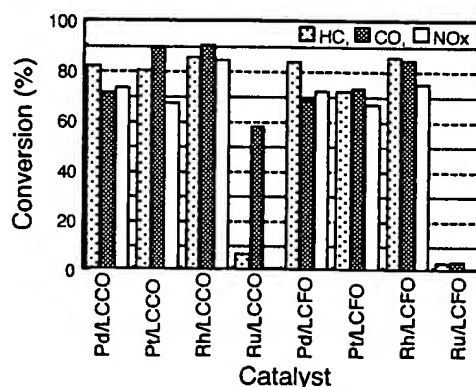


図1. 三元触媒活性

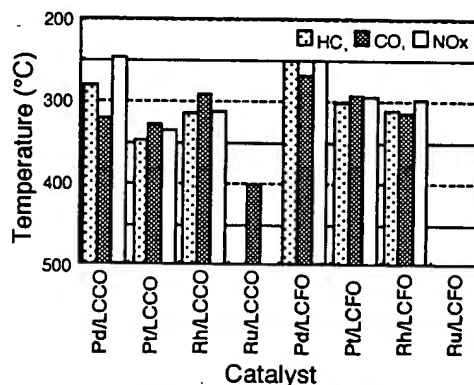


図2. 50% 浄化温度

2-2 討論

400℃での浄化率はRh/La_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃が、50%浄化温度(T₅₀)ではPd/La_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃が優れる。一方Ruを担持したペロブスカイト触媒は劣化が大きく、耐久後はほとんど触媒活性を示さない。Rh担持触媒の活性はペロブスカイト酸化物の組成にあまり影響されないが、PdとPtはペロブスカイト酸化物の組成に触媒活性が左右された。

別途測定したX線回折からLa_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃系ペロブスカイト触媒は耐久により還元されK₂NiF₄型結晶に変化しており、La_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃系ペロブスカイト触媒は安定であることが判った。

また、比較触媒として貴金属を担持していないLa_{0.9}Ce_{0.1}CoO₃とLa_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃の耐久活性から、これらの貴金属担持ペロブスカイト触媒の活性発現機構と、貴金属とペロブスカイト酸化物のインターラクシオンについて討論する。

- 1) 田中裕久ら, 第86回触媒討論会A, 4E01 (2000) 193
- 2) H.Tanaka et al., SAE paper 2001-01-1301 (2001)